Zur Geochemie der Sedimentgesteine. Theoretische Untersuchungen sowie Spurenanalysen schweizerischer Gesteine

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

MAX BLUMER
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Zur Geochemie der Sedimentgesteine. Theoretische Untersuchungen sowie Spurenanalysen schweizerischer Gesteine

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

MAX BLUMER
aus Basel

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *T. Reichstein*.

Basel, den 28. Juni 1949.

Prof. Dr. *Max Geiger-Huber*.
Dekan.

Herrn *Max Blumer* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Juni 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Juni 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Zur Geochemie der Sedimentgesteine

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXXIII, Fasciculus Primus, 1950.

Über die Verteilung und Anreicherung der Ionen in den rein anorganischen Sedimentgesteinen sind durch die grundlegenden Arbeiten von *V. M. Goldschmidt*[1]) wichtige Anhaltspunkte gewonnen worden. Weniger erforscht sind hingegen die Gesetzmässigkeiten, die bei der Anreicherung von Ionen in Gesteinen mit organischen Bestandteilen wirksam waren. Insbesondere ist in den Bitumina die Anreicherung gewisser Spurenelemente nicht mehr aus den für die anorganischen Anreicherungsmechanismen grundlegenden Ionenpotentialen abzuleiten. Auffallend ist in diesen Gesteinen die hohe Konzentration von Vanadium, Nickel, Molybdän und Uran, ein Befund, der nur durch die Annahme eines besonderen Anreicherungsmechanismus zu verstehen ist.

Im folgenden berichten wir über Analysen einer grösseren Zahl von Gesteinen mit organischen Bestandteilen, die unter besonderer Berücksichtigung einiger seltener Elemente durchgeführt wurden. Die Auswahl der Gesteine erfolgte hierbei mit der Absicht, Unterlagen für ein eingehendes Studium der für die Anreicherung von

[1]) *V. M. Goldschmidt*, Metallwirtschaft **10**, 265 (1931); Soc. **1937**, 655.

Ionen in Gesteinen mit organischen Bestandteilen massgebenden Faktoren zu gewinnen[1]).

Bei diesen Gesteinsanalysen wurden von den Hauptbestandteilen die Elemente Si, Fe und Ca ermittelt. Von den selteneren Elementen bestimmten wir Mn, Ni, Mo, P, V und Ti.

Von den analytischen Bestimmungsmethoden kommen für solche geochemischen Untersuchungen in erster Linie Verfahren in Betracht, die es erlauben, mit genügender Genauigkeit (d. h. $\pm$ 5—10%) und Empfindlichkeit das Ion auch in Gegenwart anderer Ionen zu bestimmen, da auf diese Weise Abtrennungsoperationen, die zumeist durch Mitfällen und Adsorption zu Verlusten führen, vermieden werden können. Da diese Forderungen insbesondere von den kolorimetrischen Bestimmungen mit Hilfe von spezifisch wirkenden Reagenzien erfüllt werden, haben wir zumeist kolorimetrische Verfahren verwendet.

Die Messungen wurden hierbei mit Hilfe eines Einzellen-Sperrschicht-Filterkolorimeters durchgeführt. Die als Lichtquelle verwendete Niedervoltlampe wurde durch einen Transformator und Röhrengleichrichter aus dem Lichtnetz gespiesen, die Brennspannung wurde über zwei Messakkumulatoren gepuffert. Mit Hilfe des Instrumentes konnte bei Verwendung von geeichten Reagenzgläsern ein Unterschied in der Durchlässigkeit zweier Lösungen von 0,2% eben noch festgestellt werden.

A. Vorbereitung der Analysenproben und Aufschlüsse.

Die lufttrockenen Gesteine werden in zentimetergrosse Stücke zerschlagen und eine Probe von 50—100 g entnommen. Diese wird zuerst im *Plattner*-Mörser und dann in der Achatreibschale zerkleinert, bis sie vollständig ein Sieb von 0,08 mm Maschenweite passiert. Vor dem Einwägen wird die zur Analyse bestimmte Menge bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. Glühen der Proben.

a) Bestimmung des Glühverlustes. Die Proben werden geglüht, wenn es sich um bituminöse und kohlige Gesteine handelt, um auf diese Weise den Gehalt an organischer Substanz näherungsweise zu ermitteln. Das Gesteinspulver wird bei möglichst niedriger Temperatur über freier Flamme im schräggestellten Porzellantiegel abgeröstet. Dabei wird auch der Pyrit in FeS und teilweise in Fe_2O_3 übergeführt. Wenn die Temperatur von 500° nicht wesentlich überschritten wird, bleibt $CaCO_3$ erhalten.

Die so gewonnenen Werte für den Glühverlust sind gut reproduzierbar, entsprechen aber infolge des unkontrollierbaren Verlustes an Wasser und Schwefel nur angenähert dem Gehalt an organischer Substanz.

Beleganalysen: Drei Bitumenproben von Serpiano wurden wie oben beschrieben abgeröstet.

Probe S IX	Glühverlust (zwei Bestimmungen)	28,4; 28,3%
Probe S X	Glühverlust (zwei Bestimmungen)	31,6; 31,9%
Probe S XI	Glühverlust (zwei Bestimmungen)	21,5; 21,6%

[1]) Einzelheiten siehe Diss. *M. Blumer*, Basel 1949. Über eine geochemische Deutung der Resultate wird später berichtet werden.

b) Glühen tonhaltiger Gesteine. Ton, Bauxit und ähnliche silikathaltige Gesteine werden vor dem Aufschluss ebenfalls einige Zeit auf 500° erwärmt, wodurch beim anschliessenden Aufschluss eine Verbesserung der Löslichkeit in HCl erzielt wird.

2. Aufschliessen der Gesteinsproben.

Da es bei Serienanalysen, deren Ergebnisse Unterlagen für vergleichende Betrachtungen abgeben sollen, erwünscht ist, dass alle Gesteine in der gleichen Weise behandelt werden, benutzten wir ein kombiniertes Aufschlussverfahren. Nach der Behandlung des Materials mit Salzsäure fügt man der Vorschrift von *L. Weiss & H. Sieger*[1]) folgend Gelatine hinzu. Die sich abscheidende Kieselsäure und der in Salzsäure unlösliche Rückstand werden von der salzsauren Aufschlusslösung durch Filtration abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die nach dem Veraschen des Filters erfolgende Behandlung des isolierten Materials mit HF wurde im Zusammenhang mit der SiO_2-Bestimmung quantitativ durchgeführt. Der Rückstand wird mit Soda aufgeschlossen, die Sodaschmelze in Wasser aufgenommen, die Lösung mit HCl neutralisiert und mit der Lösung des Salzsäureaufschlusses vereinigt. Durch eine solche Arbeitsweise gelingt es, alle Typen von Gesteinen in vergleichbarer Weise zu lösen. Die resultierende Lösung wird im Masskolben auf 100 cm^3 verdünnt. Zu den nachstehend beschriebenen Bestimmungen wurden aliquote Teile verwendet.

B. Verfahren zur Bestimmung der Hauptbestandteile.

1. Bestimmung des SiO_2.

Die geringe Menge von SiO_2, die beim Aufschliessen der Gesteinsprobe mit HCl in Lösung geht, wird durch den angegebenen Zusatz von Gelatine wieder ausgeschieden. Das durch Filtration isolierte Material enthält somit die gesamte Kieselsäure und wird wie beschrieben mit HF behandelt und die dem SiO_2-Gehalt entsprechende Gewichtsabnahme ermittelt.

Beleganalysen: Zur Überprüfung der Methode stand ein Standard-Eisenerz (Iron Ore A 175) des „Bureau of Analysed Samples", Middlesbrough, Yorkshire, zur Verfügung, in welchem die Kieselsäure wie oben beschrieben bestimmt wurde[2]).

Iron Ore A 175: Berechnet als Mittelwert aus 14 Analysenangaben: **8,13**% SiO_2; Streuung zwischen 7,95 und 8,35%.

Gefunden: 8,06, 8,00, 8,06; Mittelwert: **8,04**% SiO_2.

2. Die Eisenbestimmung.

In einem aliquoten Teil der salzsauren Aufschlusslösung wurde das Fe(III) mit $SnCl_2$ reduziert und, nach der Entfernung des Überschusses an Reduktionsmittel mit $HgCl_2$, volumetrisch unter Verwendung von Halbmikrobüretten mit Dichromat oder Cer(IV)-sulfat bestimmt. Im ersten Fall wurde der Endpunkt potentiometrisch oder optisch (Indikator: Diphenylaminsulfosäure), im zweiten Fall immer potentiometrisch ermittelt.

[1]) *L. Weiss & H. Sieger*, Z. anal. Ch. **119**, 245 (1940); *L. Weiss*, Z. angew. Ch. **54**, 38 (1941).

[2]) Gegenüber den Resultaten, die mit klassischen Methoden gefunden wurden, liegen die Werte etwas zu tief; eine Beobachtung, die auch von anderen Autoren gemacht wurde (siehe *Th. Hügi*, Schweiz. min. petr. Mitt. **25**, 534 (1946)).

Beleganalysen: In 4 aliquoten Teilen einer Aufschlusslösung zu je 5 cm³ entsprechend je 50 mg Standard-Eisenerz wurde das Eisen bestimmt.

Iron Ore A 175: Berechnet als Mittelwert aus 14 Analysenangaben: **58,20**% Fe; Streuung zwischen 58,09 und 58,30%.

Gefunden: 57,9, 58,2, 58,1, 58,2; Mittelwert: **58,1**% Fe.

3. Die Calciumbestimmung.

Calcium wurde nach der Fällung und Umfällung als Oxalat nach den Angaben von *I. M. Kolthoff & E. B. Sandell*[1]) manganometrisch titriert. Die Störung durch Phosphat, Al(III) und geringe Mengen von Fe(III) wurden durch Zugabe von Citrat[2]) ausgeschaltet. Bei Anwesenheit von grossen Eisenmengen ist diese Methode nicht ohne vorherige Abtrennung eines grossen Teils des Eisens durchführbar, da die grosse, zur Komplexbindung von Fe(III) zugegebene Citratmenge auch Ca(II) schwach komplex bindet und dadurch die Fällung verzögert oder bei Anwesenheit von sehr wenig Ca(II) verhindert. Zum Zwecke der Abtrennung des Eisens wurde für diese Fälle eine Schnellextraktionsmethode ausgearbeitet. Sie beruht darauf, dass die zur Extraktion von Eisen(III)-chlorid mit Äther günstigste Säurekonzentration gerade gleich ist der Konzentration des azeotropen Gemisches HCl-H_2O bei normalem Druck.

Man braucht demnach nur einen aliquoten Teil der salzsauren Probelösung weitgehend in einem Becherglas einzudampfen, wodurch automatisch die zur Extraktion günstigste Säurekonzentration eingestellt wird. Dann kühlt man rasch ab und überschichtet mit Äther, der zuvor mit 6-n. HCl gesättigt worden ist. Nach kurzem Rühren wird der Äther von der dickflüssigen Lösung, aus der das Aluminium als $AlCl_3$, $6\,H_2O$ auskristallisiert ist, dekantiert. Mit zwei weiteren Portionen Äther wird die Extraktion wiederholt, wobei man besonders darauf achtet, dass die Wände des Becherglases gut gewaschen werden. Nachher wird der in der salzsauren Phase gelöste Äther verjagt und im gleichen Becherglas das Ca(II) wie oben gefällt und umgefällt.

Für Fälle, wo diese Trennung notwendig ist, gilt, dass bei Anwesenheit von wenig Al kein Zusatz von Citronensäure nötig ist, da der Überschuss an Fällungsmittel, d. h. Oxalsäure, die Mitfällung des Al(III) und der geringen in der Lösung verbliebenen Menge Fe(III) verhindert.

Beleganalysen: Zu den Analysen wurden aliquote Teile einer Aufschlusslösung zu je 10 cm³ entsprechend 100 mg Erz verwendet. Die Ca-Bestimmung wurde nach der Abtrennung des Eisens mit der beschriebenen Schnellextraktionsmethode vorgenommen.

Iron Ore A 175: Berechnet als Mittelwert aus 14 Analysenangaben: **1,47**% Ca; Streuung zwischen 1,43 und 1,57%, abgesehen von einem einzelnen Wert mit 1,14% Ca.

Gefunden: 1,40, 1,39, 1,53; Mittelwert **1,44**% Ca.

---

[1]) *I. M. Kolthoff & E. B. Sandell*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, New York 1945.

[2]) *R. Fresenius & G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, III, 2a, Berlin 1940, S. 235.

C. Bestimmung von Nebenbestandteilen.

1. Die Manganbestimmung.

Mangan wurde kolorimetrisch als Permanganat bestimmt[1]). Die Oxydation wurde in einem aliquoten Teil der Aufschlusslösung, nach Entfernung der Chloride durch mehrmaliges Eindampfen unter Zusatz von Salpetersäure, mit Perjodat oder Natriumwismutat ausgeführt. Bei Verwendung von Wismutat wurde der Überschuss an Oxydationsmittel durch Zentrifugieren entfernt.

2. Die Nickelbestimmung.

Nickel wurde als Nickelkomplex des Diacetyldioxim ohne Extraktion kolorimetrisch bestimmt[2]).

Die Bestimmung wird durch die Anwesenheit von Fe(III) gestört. An Stelle des zumeist verwendeten Citrats benützten wir Natriumtartrat, um Fe(III) in Lösung zu halten. Bei Anwesenheit von wenig Eisen kann im Kolorimeter mit einem Grünfilter Nickel direkt bestimmt werden. Bei Anwesenheit von grösseren Eisenmengen neben wenig Nickel empfiehlt es sich, das Kolorimeter für eine gleich behandelte Probelösung, die aber kein Diacetyldioxim enthält, auf 100% Durchlässigkeit einzustellen. Man misst dann in der Messküvette nur den Anteil der Lichtabsorption, der dem Nickelkomplex zukommt.

In Gegenwart grösserer Mengen Ca(II) entsteht eine Fällung von Calciumtartrat; da dieses leicht übersättigte Lösungen bildet, kann aber die Bestimmung bei schnellem Arbeiten ohne Störung durchgeführt werden.

3. Die Molybdänbestimmung.

Zur Molybdänbestimmung wurde die Zinn(II)-chlorid-Kaliumrhodanid-Methode verwendet[3]). Auf eine Abtrennung durch Extraktion mit nicht-wässerigen Lösungsmitteln wurde verzichtet.

Die Ergebnisse der Bestimmung werden durch die Gegenwart von Eisen beeinflusst. *Dick & Bingley*[4]) erklären diese Störung damit, dass sich in Abwesenheit von Eisen ein Komplex $Mo_2[MoO(CNS)_5]_3$ bildet, während bei Anwesenheit von viel Eisen ein $Fe[MoO(CNS)_5]$ mit abweichender Extinktion entsteht.

Der Fehler einer analytischen Mo-Bestimmung ist demnach am grössten, wenn man mit Eisen-freien Vergleichslösungen und Eisenhaltigen Analysenproben arbeitet. Durch Zugabe einer genügend grossen Menge Eisen zu beiden Proben kann aber der Fehler ausgeschaltet werden.

---

[1]) *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York 1944, S. 312.

[2]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 339.

[3]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 330.

[4]) *A. T. Dick & J. B. Bingley*, Nature **158**, 516 (1946).

Zur Überprüfung dieser Verhältnisse wurden einige ergänzende Untersuchungen durchgeführt.

Sechs Lösungen, enthaltend je 100 mg Mo(VI), wurden mit steigenden Mengen von Fe(III) versetzt und die Farbreaktion nach der Arbeitsvorschrift von *Sandell*[1]) durchgeführt. Alle Lösungen wurden vor der Messung auf 20 cm³ gebracht.

In Tabelle I sind die Messresultate zusammengestellt. Die Farbintensitäten wurden mit Hilfe einer Eichkurve[2]) in γ Molybdän umgerechnet:

Molybdän, eingesetzt (γ) . . .	100	100	100	100	100	100	100
Eisen, zugegeben (mg)	—	1	2	5	12	20	50
Molybdän, gefunden (γ)	61	88	89	101	100	103	100

Die Ergebnisse bestätigen die Feststellung von *Dick & Bingley*, dass die Farbintensität der Lösungen mit steigendem Eisengehalt rasch zunimmt und dass bei grösseren Eisenmengen eine Sättigung eintritt.

Aus der Tabelle geht hervor, dass schon bei 5 mg Fe(III) neben 0,1 mg Mo(VI) der konstant bleibende Sättigungswert zur Beobachtung gelangt. Für ein Gestein mit 0,03% Molybdän entspricht das einem Eisengehalt von nur 1,5%. In allen von uns untersuchten Gesteinen war das Fe/Mo-Verhältnis zumindest 50:1, so dass sich ein Zusatz von Eisen erübrigte.

4. Die Phosphorbestimmung.

Phosphor wurde kolorimetrisch als „Phosphor-Vanadium-Molybdat-Komplex" bestimmt[3]). Bei Phosphatkonzentrationen, wie sie in Gesteinen vorkommen, ist diese Methode auf Grund der grösseren Stabilität der Färbung und der geringeren Beeinflussbarkeit durch fremde Ionen der Molybdänblau-Methode überlegen. Von den Ionen, die nach *Kitson & Mellon*[4]) die Bestimmung von Phosphor nach dieser Methode stören, sind bei Gesteinsanalysen Cl′ und Fe(III) in genügend grosser Menge vorhanden, um die Resultate zu beeinträchtigen. Chloride, vom Aufschluss herrührend, können durch zweimaliges Abrauchen mit Salpetersäure quantitativ entfernt werden. Das Fe/P-Verhältnis soll nach *Kitson & Mellon* nicht höher als 100:1 liegen. Dementsprechend haben wir bei unseren Analysen, solange das Fe/P-Verhältnis kleiner war, Phosphor direkt kolorimetriert; lag es höher, so wurde die Hauptmenge des Eisens abgetrennt. Die hierbei befolgte Arbeitsweise, die auch noch für die Bestimmungen von V und Ti gilt, wird zusammen mit Beleganalysen an einer späteren Stelle (Kapitel D und E) beschrieben.

[1]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 333.

[2]) Alle zur Eichung verwendeten Lösungen enthielten 12 mg Fe(III)/20 cm³ neben steigenden Mo(VI)-Mengen.

[3]) *B. Lange*, Kolorimetrische Analyse, Berlin 1941.

[4]) *R. E. Kitson & M. G. Mellon*, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 379, 466 (1944).

5. Die Vanadiumbestimmung.

Vanadium wurde als „Vanadium-Phosphor-Wolframat"-Komplex kolorimetrisch bestimmt[1]). Diese Methode ist einigen Störungen ausgesetzt, deren Eliminierung im folgenden kurz beschrieben wird.

In Gegenwart von Ammoniumsalzen entsteht ein schwer löslicher Niederschlag. Wenn vorhergegangene Trennungsoperationen NH_4^+ in die Lösung gebracht haben, muss man die Ammoniumsalze durch mehrmaliges Eindampfen mit Salpetersäure entfernen. Fe(III) stört, wenn in 20 cm^3 Lösung mehr als 2 mg vorhanden sind. Es entsteht alsdann eine braune Färbung, die aber durch Kochen zum Verschwinden gebracht werden kann[2]). Nach unseren Erfahrungen erfüllt längeres Stehenlassen (10—12 Stunden) den gleichen Zweck. Die Eichkurve muss in solchen Fällen unter den gleichen Bedingungen aufgenommen werden. Die durch Mengen von über 20 mg Eisen verursachte Färbung verbleibt auch nach längerem Stehenlassen. Deshalb wurde bei Gesteinen mit höherem Fe-Gehalt die später zu beschreibende Abtrennung (Kapitel D und E) durchgeführt.

Titan verursacht in höheren Konzentrationen einen schwer löslichen Niederschlag. Während durch Erwärmen diese Fällung beschleunigt wird, konnten wir feststellen, dass die Lösungen in der Kälte auch bei höherem Titan-Gehalt oft mehr als einen Tag lang klar bleiben.

6. Die Titanbestimmung.

Titan wurde kolorimetrisch als Peroxo-Komplex bestimmt. Die durch fremde Ionen möglichen Störungen lassen sich ausschalten.

Um die bei der Anwesenheit von Sulfat entstehende Schwächung der Farbe zu vermeiden, muss zur Messung eine salpetersaure Lösung benützt werden. Die Störung durch Phosphate wird erst bei sehr hohen Phosphor-Konzentrationen wirksam. *Sandell*[3]) hat festgestellt, dass 1 cm^3 85-proz. Phosphorsäure die Farbintensität, die eine Lösung von 50 mg Titan(IV) in 50 cm^3 verursacht, auf 78% reduziert. Von der geringen Phosphor-Menge in den von uns untersuchten Gesteinen (< 1%) war auf Grund dieser Prüfungen keine Störung zu befürchten.

Eisen stört infolge der Lichtabsorption des Eisen(III)-Ions. Wir konnten feststellen, dass bei einer Durchführung der Bestimmung in salpetersaurer Lösung ein Fehler von über 2% erst entsteht, wenn das Eisen-Titan-Verhältnis den Wert von 10 überschreitet. Dementsprechend wurde in solchen Fällen das Eisen nach der später zu beschreibenden Methode (Kapitel D und E) abgetrennt.

[1]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 439.
[2]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 440.
[3]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 420.

Vanadium bildet einen Peroxo-Komplex, dessen Farbintensität dem Titan-Komplex vergleichbar ist. Zur Ermittlung der Störung wurde die Ti und V enthaltende Probe — eventuell nach vorheriger Abtrennung des Eisens — nach der Vorschrift von *Sandell*[1]) mit H_2O_2 versetzt und unter Verwendung eines Grünfilters kolorimetriert. Hierbei wurde die durch das Gemisch von Ti und V verursachte Extinktion ermittelt. Da nun die Menge des V aus der früher angegebenen Bestimmung bekannt war, wurde mit Hilfe einer Eichkurve die durch die angegebenen Reagenzien mit dieser bekannten V-Menge unter den Bedingungen der Ti-Bestimmung erzeugte Extinktion ermittelt. Die hierbei gefundenen Werte wurden von der Gesamtextinktion subtrahiert und das Resultat alsdann mit Hilfe einer Ti-Eichkurve ausgewertet. Wie wir fanden, lässt sich mit dieser Arbeitsweise die durch die Anwesenheit von Vanadium verursachte Störung in Rechnung stellen, wenn auch nicht die Genauigkeit einer direkten Ti-Bestimmung zu erreichen ist.

D. Methoden zur Anreicherung von Phosphor, Vanadium und Titan.

Wie im Vorstehenden, bei den Diskussionen der für die Bestimmung von Phosphor, Vanadium und Titan verwendeten Verfahren, erwähnt wurde, stellt sich bei der Analyse besonders Fe(III)-reicher Gesteine die Aufgabe, die angegebenen Ionen abzutrennen bzw. anzureichern.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, werden durch den aus Al(III) neben wenig Fe(III) mit Ammoniak sich bildenden Niederschlag diese Ionen aufgenommen. Man fügt hierbei zur Lösung Ammoniak bis zum beginnenden Umschlag von Bromkresolgrün, zentrifugiert und dekantiert sofort vom Niederschlag, der nun neben Al(III) und Fe(III) die gesamte Menge des Phosphors, Vanadiums und Titans enthält. Man löst den Niederschlag in HCl und entfernt Cl' durch mehrmaliges Abrauchen mit HNO_3. Die resultierenden Lösungen werden alsdann nach den angegebenen Methoden kolorimetriert.

Beleganalysen zur Anreicherung und Bestimmung von Phosphor, Vanadium und Titan.

Anreicherung und Bestimmung von Phosphat.

mg P eingesetzt	mg Al zugefügt	mg Ammonium-chlorid	P gefunden in %
0,080	2,5	300	86
0,080	5,0	300	95
0,080	10,0	300	94
0,20	2,5	300	94
0,20	5,0	300	95
0,20	10,0	300	97

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass Phosphat bereits in Anwesenheit von kleinen Mengen Al(III) angenähert quantitativ in den Niederschlag geht.

[1]) *E. B. Sandell*, l. c., S. 423.

Anreicherung und Bestimmung von Vanadium.

Das als Vanadat vorhandene Vanadium wird zuerst in schwach saurer Lösung mit Natriumsulfit reduziert und anschliessend die angegebene Fällung mit Ammoniak vorgenommen.

mg V(V) eingesetzt	mg Al(III) zugefügt	mg NH_4Cl	V gefunden in %
0,035	2,5	300	94
0,035	10,0	300	100
0,070	5,0	300	88
0,070	10,0	300	97

Aus der Tabelle geht hervor, dass Vanadium in Gegenwart entsprechender Mengen von Al(III) in den Niederschlag geht.

Anreicherung und Bestimmung von Titan.

mg Ti(IV) eingesetzt	mg Al(III) zugefügt	mg NH_4Cl	Ti gefunden in %
0,5	2,5	300	59
0,5	5,0	300	64
0,5	10,0	300	84
1,0	2,5	300	53
1,0	5,0	300	71
1,0	10,0	300	91

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass sich die Resultate wohl mit steigendem Zusatz von Al(III) verbessern, ohne dass aber ein für quantitative Bestimmungen brauchbares Ergebnis zu gewinnen ist.

In einer weiteren Versuchsreihe prüften wir die Anreicherung durch einen aus Al(III) in Gegenwart von wenig Fe(III) entstehenden Niederschlag. Es wurde Eisen als $NH_4Fe(SO_4)_2$, $12\,H_2O$ zugefügt und mit Na_2SO_3 reduziert, so dass nur geringe Mengen von Fe(III) zugegen sind.

mg Ti(IV) eingesetzt	mg Al(III) zugefügt	mg NH_4Cl	mg Fe(III)	Ti gefunden in %
0,5	2,5	300	2,0	102
0,5	5,0	300	2,0	104
0,5	10,0	300	2,0	105
1,0	2,5	300	5,0	104
1,0	5,0	300	5,0	100
1,0	10,0	300	5,0	103

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass die zu ermittelnden Werte gut reproduzierbar sind und nur wenig — und dies innerhalb der zu verlangenden Genauigkeit — zu hoch liegen.

E. Abtrennung des Phosphors, Vanadiums und Titans vom Eisen.

Wie bei den Bestimmungsmethoden für P, V und Ti angegeben wurde, darf in den zur Messung kommenden Lösungen die Konzen-

Tabelle der Analysenresultate.

Nr.	Gestein	SiO_2	Fe	Ca	P	Ti	V	Mn	Ni	Mo	Glühverlust
1	Dalle nacrée, Montgremay .	2,24	0,74	36,4	0,029	0,01	0,003	0,044	0,0002	[1])	—
2	Kalkoolith, Wildegg . . .	0,41	0,38	37,7	0,013	0,002	0,007	0,033	—	—	—
3	Kalkoolith, Wildegg . . .	0,27	1,31	37,8	0,018	0,006	0,005	0,039	0,001	—	—
4	Dolomit, Val Porina	0,078	0,23	21,6	0,007	0,003	0,002	0,011	0,0007	—	—
5	Dolomit, Serpiano	3,60	0,44	20,8	0,024	0,033	0,016	0,033	0,0073	0,0007	0,6
6	Spätiger Kalk, Nd. Schöntal	3,75	1,29	36,0	0,25	0,043	0,012	0,10	0,0095	0,001	1,6
7	Encrinus, Liesbergmühle .	26,2	0,39	28,8	0,035	0,003	0,010	0,004	0,0037	0,003	2,3
8	Bit. Dolomit, Serpiano . .	2,31	0,47	20,6	0,051	0,019	0,033	0,014	0,010	0,0007	2,5
9	Spatkalk, Bözen	7,37	2,8	28,8	0,12	0,063	0,024	0,094	0,0006	-	
10	Spatkalk, Bözen	6,39	13,62	21,4	0,18	0,055	0,046	0,12	0,0001		
11	Ool. Eisenerz, Herznach . .	10,8	37,8	6,15	0,34	0,10	0,091	0,061	0,051		
12	Ovulite aus 11	4,26	50,0	1,33	0,53	0,15	0,133	0,078	0,064	—	—
13	Grundmasse von 11	20,4	19,9	13,2	0,07	0,03	0,030	0,036	0,030	—	—
14	Oolith-Erz, Liestal	13,0	16,0	21,8	0,75	0,12	0,052	0,062	0,0002	—	
15	Chamositerz, Erzegg . . .	20,0	25,2	9,45	0,71	0,26	0,094	0,042	0,011	-	
16	Glaukonit, Surbrunnen . .	43,5	9,72	8,48	0,21	0,17	0,044	0,024	0,0001		
17	Bohnerz, Delsberg.	22,6	28,8	0,34	0,075	0,42	0,080	0,08	0,055	—	—
18	Bohnen von 17.	12,3	41,0	0,10	0,088	0,47	0,12	0,12	0,074		
19	Ton von 17.	39,2	9,2	0,64	0,054	0,34	0,016	0,011	0,013	—	—
20	Bohnerz Kohlholz	28,8	40,2	0,57	0,072	0,42	0,085	0,016	0,053	—	—
21	Manganerz, Muttenz . . .	29,4	3,28	3,52	0,15	0,16	0,048	31,8	0,22	0,036	10,3
22	Brackwasserkohle, Schlafegg	0,82	0,65	14,4	0,006	0,008	0,007	0,016	0,0024	0,0009	60,2
23	Verwerfungskohle, Schlafegg	3,80	0,35	21,2	0,007	0,014	0,004	0,008	0,0036	0,001	39,4
24	Kohle, Neuewelt	5,50	0,68	0,1	0,011	0,048	0,018	0,001	0,0019	0,003	88,2
25	Ölsand, Dardagny	49,4	8,65	6,47	0,037	0,23	0,028	0,039	0,0004		9,7
26	Bit. Kohle, Palézieux . . .	0,72	5,24	2,59	0,016	0,007	0,008	0,026	0,013	0,005	82,7
27	Bitumen, Arogno	4,4	0,80	1,64	0,13	0,031	0,008	0,003	0,0003	0,016	85,1
28	Gagat, Herznach	0,41	18,5	3,32	0,025	0,031	0,026	0,0063	0,29	0,075	50,2
29	Gagat, Herznach	0,56	5,53	0,80	0,049	0,020	0,003	0,003	0,10	0,0009	88,7
30	Pyrit aus 29.	0,05	39,8	1,42	0,054	0,007	0,016	0,007	0,26	0,010	30,9

31	Gagat, Grellingen	0,12	3,96	2,15	0,008	0,043	0,105	0,011	0,074	0,005	86,3
32	Gagat, Charmoille	0,19	5,05	3,04	0,008	0,002	0,013	0,001	0,0035	0,002	84,8
33	Gagat, Binningen	0,03	0,97	1,79	0,005	0,001	0,008	0,001	0,038	0,004	92,0
34	Asphaltkalk, Val de Travers	0,04	0,18	36,1	0,013	0,011	0,006	0,006	0,0039	0,005	7,6
35	Bon Banc, Val de Travers	0,01	0,17	36,5	0,033	0,003	0,01	0,0095	0,010	0,0015	11,1
36	Asphalt, Trinidad	24,4	1,45	0,1	0,044	0,089	0,046	0,0055	0,0089	0,0015	61,4
37	Manjak, Trinidad	3,52	0,053	0,1	0,009	0,01	0,075	0,001	0,021	0,0007	87,0
38	Mergel, Wildegg	6,87	1,22	32,0	0,022	0,045	0,014	0,056	0,0002		
39	Tonmergel, Liesberg	45,6	3,83	8,23	0,041	0,43	0,028	0,037	0,0004		
40	Ton, Reichenstein	43,7	5,53	3,71	0,18	0,36	0,056	0,099	0,0001		
41	Bit. Mergel, Mt. Terri	28,6	2,68	15,6	0,087	0,095	0,028	0,037	0,0002	–	19,3
42	Bit. Mergel, Breggia	46,1	3,43	5,15	0,077	0,23	0,044	0,12	0,023	0,0095	19,8
43	Bit. Ton, Wintersingen	44,3	5,20	0,1	0,12	0,51	0,016	0,063	0,0092	0,0008	14,0
	Profil vom Monte S. Giorgio										
44	S II	32,1	7,44	0,73	0,061	0,38	0,36	0,014	0,030	0,016	38,0
45	S III	38,0	9,02	0,1	0,057	0,17	0,29	0,016	0,004	0,034	34,7
46	S V	34,4	10,4	0,1	0,087	0,33	0,26	0,017	0,028	0,022	26,1
47	S IX	42,1	5,28	0,31	0,084	0,17	0,33	0,012	0,0016	0,036	28,4
48	S X	30,6	7,24	0,56	0,092	0,21	0,28	0,011	0,0014	0,031	31,8
49	S XI	41,8	5,46	0,53	0,14	0,44	0,24	0,015	0,0015	0,025	21,6
50	S XII	33,5	3,26	1,64	0,22	0,16	0,28	0,016	0,023	0,034	37,8
51	S XIII	35,8	3,97	0,63	0,096	0,29	0,24	0,014	0,025	0,045	34,5
52	S XIV	26,0	3,08	0,93	0,18	0,20	0,33	0,015	0,024	0,035	43,7
53	S XVa	15,1	2,70	11,4	0,50	0,06	0,33	0,017	0,026	0,025	38,4
54	S XVb	13,6	2,22	8,65	0,19	0,11	0,31	0,010	0,018	0,021	28,7
55	S XVI	22,0	3,29	3,82	0,17	0,16	0,35	0,0065	0,035	0,026	45,3
56	S XVII	13,7	1,95	10,1	0,12	0,11	0,26	0,012	0,023	0,016	42,1
57	S S	19,0	2,02	8,95	0,11	0,16	0,20	0,024	0,015	0,011	33,9
58	S XVIII	19,6	3,18	0,52	0,53	0,20	0,27	0,014	0,028	0,037	56,5
59	S XIX	28,2	3,00	2,42	0,10	0,19	0,27	0,023	0,022	0,019	40,6
60	A IX	37,2	4,20	0,11	0,10	0,43	0,31	0,011	0,011	0,034	27,9
61	A XVIII	23,2	3,34	0,87	0,14	0,18	0,33	0,012	0,022	0,015	53,9

[1]) Wenn der betreffende Bestandteil nicht bestimmt wurde, ist dies mit einem Strich angegeben.

tration des Eisens im Verhältnis zur Konzentration des zu bestimmenden Ions bestimmte Werte nicht überschreiten. Bei der Analyse eisenreicher Gesteine entsteht somit die Notwendigkeit, diese Ionen vom Eisen abzutrennen bzw. sie anzureichern. Wir benutzten für diese Operation ein Verfahren, das in ähnlicher Weise bei Stahlanalysen zur Abtrennung von Eisen angewandt wird[1]), und bei dem die im vorausgegangenen Abschnitt beschriebene sammelnde Wirkung des aus Al(III) mit Ammoniak sich bildenden Niederschlags benutzt wird.

Man versetzt zu diesem Zweck die Fe(III) enthaltende salzsaure Aufschlusslösung mit einer ausreichenden Menge von Ammoniumchlorid, um die Fällung der zweiwertigen Metallionen zu verhindern. Zu Lösungen, die nicht schon genügend Al(III) enthalten, wird weiterhin eine 5 mg Al(III) enthaltende Alaunlösung gegeben. Alsdann wird bei ca. 70° das Fe(III) durch Zusatz von Natriumsulfit reduziert und die abgekühlte Lösung in ein grosses Zentrifugenglas übergeführt. Bei der nun folgenden Fällung mit NH_3, die wie bei den Anreicherungsverfahren beschrieben durchgeführt wird, bleibt Fe(II) in Lösung, während der Niederschlag neben Al(III) und wenig Fe(III) das Ti, P und V quantitativ enthält. Die weitere Verarbeitung des Niederschlags entspricht der bei der Anreicherungsmethode angegebenen Arbeitsweise.

F. Tabelle der Analysenresultate.

Die Tabelle S. 54/55 enthält: Analysennummer, Gesteinstyp, Fundort und die Analysenergebnisse in Gewichtsprozenten der Substanz.

Zu den Gesteinsproben aus dem Profil des Monte S. Giorgio ist zu bemerken, dass die mit S bezeichneten Proben aus dem Bergwerk Serpiano stammen, während die mit A bezeichneten Proben bei einer Schürfung ob Albio gesammelt wurden. Die in der Profilskizze in den Beiträgen zur Geologie der Schweiz[2]) eingezeichneten und nicht numerierten Bitumenschichten entsprechen von unten nach oben den folgenden Nummern und Bezeichnungen in unserer Tabelle: S I, S II, S III[3]), S V (grigio), S IX (argiletto), S X, S XI, S XII, S XIII, S XIV, S XVa (quinto), S XVb (matto), S XVI (ondolatorio), S XVII (grosso), S S (sasso), S XVIII (prima qualità), S XIX (nuovo).

Wir möchten auch an dieser Stelle den *Schweizerischen Jura-Bergwerken AG.* (Dr. *H. Fehlmann*, Ing. *Ad. Frei*), der *Gesellschaft der Ludwig von Roll'schen Eisenwerke AG.*, und insbesondere Prof. Dr. *L. Vonderschmitt* (Geolog.-paläontolog. Anstalt der Universität Basel) für die Überlassung von Gesteinen bestens danken. Herrn Prof. Dr. *Vonderschmitt* sind wir für das Interesse, das er unseren Untersuchungen entgegengebracht hat, und für die Gelegenheit zu zahlreichen wertvollen Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es werden für geochemische Untersuchungen geeignete analytische Methoden zur Bestimmung von Si, Fe, Ca, Mn, Ni, Mo, P, V und Ti angegeben. Die Analysenergebnisse von 61 Gesteinen werden zusammengestellt. Insbesondere betrifft die Untersuchung Gesteine mit organischen Bestandteilen, darunter das Profil der Bitumenlagerstätte vom Monte S. Giorgio.

[1]) Siehe z. B. *Gmelin*'s Handbuch, 8. Aufl., System-Nr. 59, Teil F II, Lfg. 1, Berlin 1938.

[2]) *E. Rickenbach*, Beitr. Geol. Schweiz, Geotechn. Serie, Lfg. 26, 1 (1947).

[3]) Die im Profil der Beitr. Geol. Schweiz, l. c., zwischen S III und S V (grigio) eingezeichnete Schicht wurde nicht analysiert.

Curriculum vitae.

Ich, *Max Blumer* von Basel, wurde am 3. August 1923 als Sohn des Telephonbeamten Kaspar Blumer von Basel und der Alice Blumer, geb. Robert, in Basel geboren. Nach Absolvierung der Primarschule trat ich im Frühjahr 1935 in das Realgymnasium ein, wo ich im Frühjahr 1943 die eidgenössische Maturitätsprüfung bestand. Im gleichen Frühjahr begann ich das Chemiestudium an der Universität Basel. Im Sommer 1945 bestand ich das anorganisch-chemische Vorexamen, im Frühjahr 1946 das Nebenfachexamen in Geologie, dem im Winter 1948 das Examen in physikalischer Chemie und im Sommer 1949 dasjenige in Physik folgten. Im Frühjahr 1947 begann ich bei Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer mit der Ausarbeitung dieser Dissertation.

Im Laufe meiner Studien bekleidete ich an der Anorganischen Anstalt folgende Assistentenstellen: Im Sommer 1944 und Winter 1944/45 war ich Vorlesungsassistent, vom Sommer 1947 an Hilfsassistent, vom Mai 1948 an Unterrichtsassistent und seit Oktober 1948 bin ich 1. Unterrichtsassistent.

An der Universität Basel habe ich Vorlesungen, Praktika und Exkursionen folgender Dozenten besucht: Prof. P. Buchner, Prof. F. Bürki, Prof. A. Buxtorf, Prof. H. Erlenmeyer, Prof. M. Fierz, Prof. P. Häberlin, Prof. P. Huber, P.-D. Dr. H. Kuhn, Prof. W. Kuhn, Prof. E. Miescher, Prof. T. Reichstein, Prof. P. Ruggli, Prof. L. Vonderschmitt, Prof. M. Wehrli. Prof. R. Wizinger.

Allen diesen Herren, besonders aber Herrn Prof. H. Erlenmeyer, möchte ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.